

PACS numbers: 61.43.Bn, 61.43.Dg, 64.70.pe, 71.15.Mb, 71.20.Be, 71.23.Cq, 81.05.Zx

Першопринципне моделювання процесу аморфізації стопів системи Ni–Zr

I. В. Плющай, А. О. Майстренко, Т. Л. Цареградська,
О. І. Плющай*, О. О. Каленик

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна*
**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Для аналізу процесу аморфізації в системі Ni–Zr застосовано методу *ab initio* молекулярної динаміки із розглядом як еволюції атомарної структури, так і змін електронних спектрів. Положення атомів у надкомірці Ni₂₁Zr₁₁ було змодельовано шляхом числового відпалу за допомогою теорії функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні. Обговорюються зміни гістограми міжатомових віддалей надкомірки Ni₂₁Zr₁₁ за фазових переходів «кристал–рідина–аморфна фаза». Показано, що значна варіація локального оточення атомів (до 30% від середнього значення в межах першої координаційної сфери) приводить до помітної варіації локальних електронних спектрів для «аморфної» фази. Доведено незастосовність електронного критерію Нагеля–Таука у випадку аморфних стопів на основі Ni–Zr, що демонструють найвищу термічну стабільність.

Ключові слова: перехідні метали, фазові переходи, аморфні стопи, електронна структура, *ab initio* молекулярна динаміка.

Corresponding author: Inna Vyacheslavivna Plyushchay
E-mail: inna.plyushchay@gmail.com

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine*
**G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. V. Plyushchay, A. O. Maistrenko, T. L. Tsaregradska, O. I. Plyushchay, and O. O. Kalenyk, First-Principle Modelling of Amorphization Process of Ni–Zr System Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 6: 733–741 (2023) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.45.06.0733](https://doi.org/10.15407/mfint.45.06.0733)

Ab initio molecular dynamic approach is applied to analyse the amorphization process in Ni–Zr system with the control both the atomic-structure evolution and the electronic-spectra changes. The atomic positions in the Ni₂₁Zr₁₁ supercell are modelled by simulating annealing by the density functional theory in the generalized gradient approximation. Changes in the histogram of interatomic distances of the Ni₂₁Zr₁₁ supercell under ‘crystal–liquid–amorph’ phase transitions are discussed. As shown, significant variation in the local environment of the atoms (up to 30% of the mean value within the first co-ordination sphere) leads to a marked variation in the local electronic spectra for the ‘amorphous’ phase. The inapplicability of the Nagel–Tauc electronic criterion for the case of Ni–Zr-based amorphous alloys demonstrating the highest thermal stability is proved.

Key words: transition metals, phase transitions, amorphous alloys, electronic structure, *ab initio* molecule dynamic.

(Отримано 30 січня 2023 р.; остаточн. варіант — 8 травня 2023 р.)

1. ВСТУП

Стопи системи Ni–Zr широко використовуються як функціональні матеріали, особливо в біомедицині, водневій промисловості, при виготовленні ядерних реакторів та паливних елементів [1–5]. Можливим шляхом модифікації технологічно важливих властивостей таких матеріалів є зміна їх атомної структури, зокрема аморфізація. Відомо, що однорідність аморфних матеріалів покращує їх функціональні властивості, наприклад, корозійну стійкість, механічні та магнетні властивості [6, 7].

Стопи системи Ni–Zr добре аморфізуються в широкому діапазоні концентрації Zr (20 ат.% < Zr < 80 ат.%) [8, 9]. Перші дослідження [10] кристалізації аморфних стопів системи Ni–Zr виявили наявність двох максимумів температури кристалізації при концентраціях Zr навколо 36% і 55% поблизу евтектичного складу [11], але аморфні стопи біля евтектики в багатій Zr області схильні до дестабілізації через передчасне осадження фази ω-Zr [10]. Подальші дослідження підтвердили, що найбільш термостабільними є аморфні стопи із концентрацією Zr \cong 35–36%. Для аморфних стопів, одержаних механічним спіканням відповідних інтерметалевих структур, максимальна температура кристалізації також спостерігається при 36% [12]. Серед багатьох робіт присвячених вивченню термостабільності аморфних стопів системи Ni–Zr особливо треба відмітити одну з останніх [13], в якій методу машинного навчання застосовано для передбачення термостабільності аморфних стопів на основі Ni. Але слід відмітити, що в цій роботі розглядався лише проміжок можливого вмісту Zr від 0 до 35%, в межах якого поведінка па-

раметрів термостабільності більш менш монотонна.

Дослідники відмічають, що поведінка аморфних стопів системи Ni–Zr відрізняється від звичної для такого типу матеріалів, наприклад від стопів системи Cu–Zr [14], не зважаючи на те, що Cu є сусідом Ni в періодичній таблиці елементів. Також була висунута гіпотеза [15] про те, що на відміну від інших аморфних стопів, наприклад, системи Fe–Zr [16], до аморфних стопів системи Ni–Zr електронний критерій термостабільності Нагеля–Таука є незастосовним. Для з'ясування цього питання ми провели моделювання процесу аморфізації аморфного стопу системи Ni–Zr методом *ab initio* молекулярної динаміки. Методом першопринципної молекулярної динаміки уможливує дослідити не тільки еволюцію атомної структури матеріалу, а також одержувати дані про стан електронної підсистеми, зокрема одержувати електронні спектри. Недоліком при цьому є значна обмеженість розмірів систем, що можуть розглядатися. На сьогодні є роботи [14, 17, 18], в яких методом класичної молекулярної динаміки проведено моделювання атомної структури аморфних чи нанокристалічних стопів системи Ni–Zr при розмірах комірки порядку нанометрів, але при цьому не проводилось моделювання стану електронної підсистеми, а отже неможливо відповісти на питання про застосовність критерію термостабільності Нагеля–Таука.

2. МЕТОДА

Методом *ab initio* молекулярної динаміки ми дослідили еволюцію атомної структури та електронних спектрів в системі Ni–Zr при аморфізації. Для моделювання була обрана надкомірка Ni₂₁Zr₁₁ зі складом близьким до евтектичного ($\cong 35\%$ Zr). Як вже зазначалось, саме в цій області концентрацій спостерігається найбільша температура кристалізації стопів системи Ni–Zr. Розрахунок проводився методом функціоналу густини в узагальненому ґрадієнтному наближенні [19] за допомогою пакета програм ABINIT [20].

3. ЕВОЛЮЦІЯ АТОМАРНОЇ СТРУКТУРИ

Для числового моделювання процесу одержання аморфної фази з розтопу використовували надкомірку, що містить 32 атома з ГЦК-структурою. Остання була обрана так як притаманна Ni та є прикладом структури щільного пакування жорстких сфер, що непогано описує будову рідких металів. Далі 11 атомів Ni були замінені на атоми Zr так, щоб останні були розташовані на максимально можливій відстані один від одного. Останнє необхідно для того, щоб уникнути кластеризації. Для релаксації внутрішніх напружень в

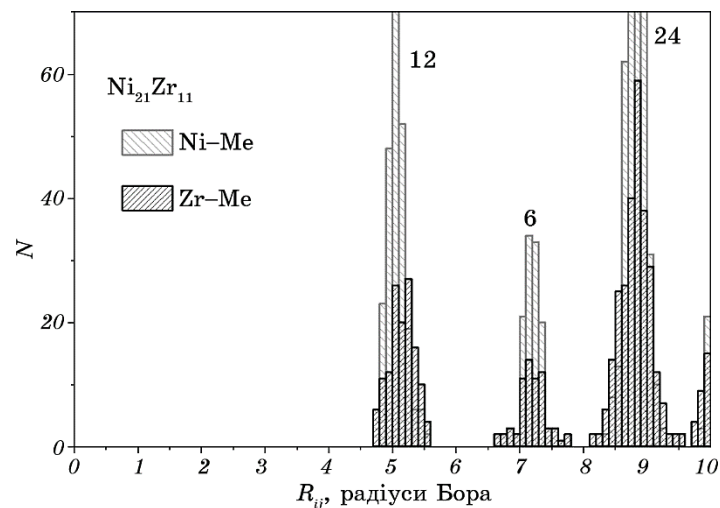


Рис. 1. Гістограма міжатомових віддалей навколо атомів Ni та Zr в надкомірці $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ після початкового відпалу положень атомів (над піками позначені координаційні числа вихідної кристалічної структури).

Fig. 1. Histogram of interatomic distances around Ni and Zr atoms in the supercell of $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ after the initial annealing of the atomic positions (coordination numbers of the initial crystal structure are indicated above the peaks).

надкомірці проводився числовий відпал положень атомів за алгоритмом, який описаний в [21]. При числовому відпалі відбувалася релаксація положень атомів у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів. При цьому була дозволена зміна об'єму надкомірки зі збереженням її форми (кубічна). Оскільки радіус атомів Zr в металевому стані приблизно на 30% більший за радіус Ni, то вже навіть на цьому етапі на побудованій нами гістограмі міжатомових відстаней навколо атомів Ni та Zr спостерігалася достатньо помітне (в межах 15–17%) варіювання міжатомових відстаней у першій та другій координаційній сферах та помітна зміна електронних спектрів (рис. 1).

Далі для відтворення реальної процедури одержання аморфних матеріалів ми провели числове нагрівання вихідної надкомірки методом *ab initio* молекулярної динаміки в канонічному (*NVT*) ансамблі при температурі 1600 К, близькій до евтектичної. Побудована гістограма міжатомових відстаней одержаної (умовно «рідкої») структури (рис. 2) продемонструвала подальше «розширення» першого координаційного піка до приблизно 30% від середнього значення. Піки на гістограмі, що відповідають другій координаційній сфері практично зливаються з третім, як для атомів Ni так і

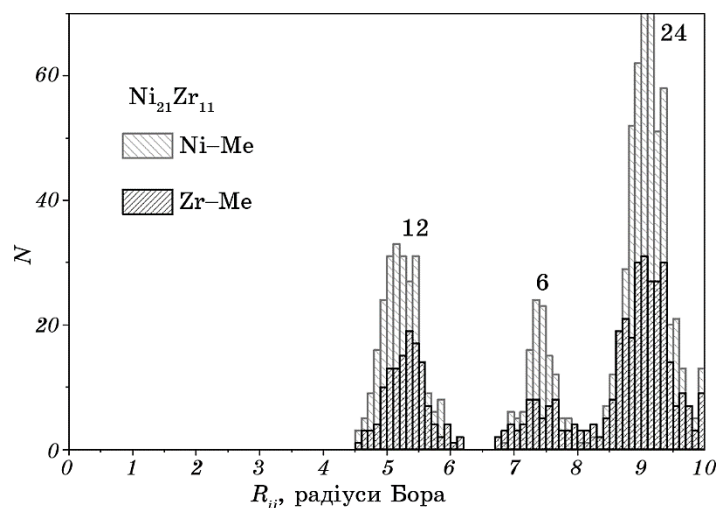


Рис. 2. Гістограма міжатомових віддалей навколо атомів Ni та Zr в надкомірці $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ після відпалу положень атомів при температурі 1600 К (умовно «рідка» фаза).

Fig. 2. Histogram of interatomic distances around Ni and Zr atoms in the $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ supercell after annealing the positions of the atoms at a temperature of 1600 K (conditional 'liquid' phase).

для атомів Zr.

Для моделювання саме процесу аморфізації методом *ab initio* молекулярної динаміки ми обрали ізотермічно/ізоентальпійний ансамбль, оскільки структурні фазові перетворення часто супроводжуються зміною власного об'єму. Числовий відпал при температурі 300 К супроводжувався зменшенням повної енергії нашої надкомірки, якісних змін гістограми міжатомових відстаней при цьому не спостерігалось (рис. 3). Останнє цілком зрозуміло, оскільки для аморфної фази характерне заморожування атомної структури рідкого металу.

Одержаний нами результат моделювання еволюції атомної структури надкомірки $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ ($\cong 35\%$ Zr) при аморфізації добре корелює з результатами експериментальних досліджень магнетних властивостей аморфних стопів системи Ni-Zr [22]. В роботі [22] було показано, що в аморфному стані стопи системи Ni-Zr в широкому діапазоні концентрацій проявляють парамагнетну поведінку, а в кристалічному — феромагнетну. Відсутність магнетного впорядкування в аморфній фазі стопу Ni-Zr ($\cong 35\%$ Zr) може бути, таким чином, пояснена значним варіюванням міжатомових відстаней навіть у першій координаційній сфері ($\cong 30\%$). Також проведений в роботі [22] аналіз магнетної сприйнятливості та температур переходу до

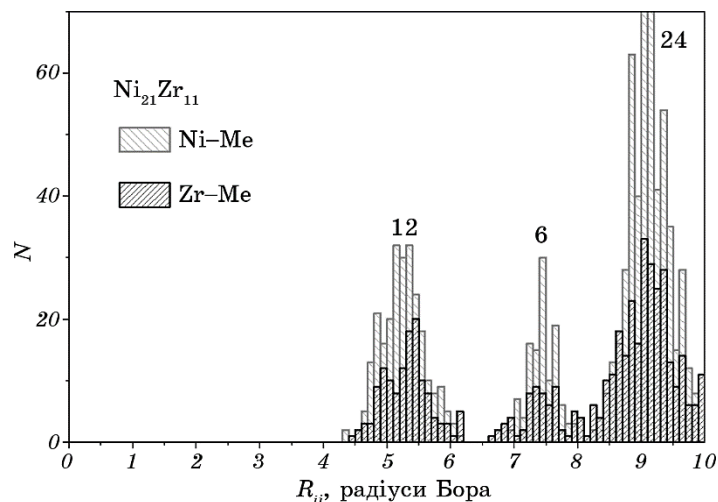


Рис. 3. Гістограма міжатомових віддалей навколо атомів Ni та Zr в надкомірці $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ після відпалу положень атомів розупорядкованої структури при температурі 300 К (умовно «аморфна» фаза).

Fig. 3. Histogram of interatomic distances around Ni and Zr atoms in the $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ supercell after annealing the atoms positions of the disordered structure at a temperature of 300 K (conditionally 'amorphous' phase).

надпровідності дозволив авторам зробити висновок про ГЦК-подібне локальне оточення атомів Zr в Zr-(Co, Ni, Cu) аморфних стопах, що також добре корелює з нашим підходом.

4. ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ

Як вже зазначалось, використання методу першопринципної молекулярної динаміки з одного боку значно обмежує розміри моделюваної системи, але з іншого боку уможливлює одержувати інформацію про стан електронної підсистеми розглянутих структур. Саме тому нами і була обрана метода першопринципної молекулярної динаміки для аналізу застосовності електронного критерію Нагеля–Таука [23] у випадку аморфних стопів на основі Ni–Zr.

Основною особливістю електронного спектра одержаної описаним вище чином «аморфної» структури є усереднена $3d$ -смуга без помітних особливостей в околі рівня Фермі. Аналіза локальних спектрів навколо окремих атомів (рис. 4) виявила значну відмінність $3d$ -смуг в залежності від локального оточення атомів Ni (різною кількістю атомів Zr в першій координаційній сфері), що узгоджується з одержаними даними по значній модифікації міжатомових відстаней в системі ($\cong 30\%$ в першій координаційній сфері).

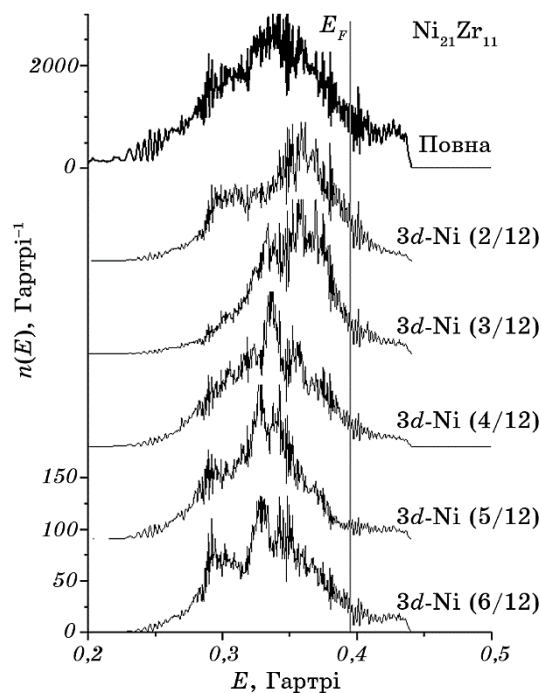


Рис. 4. Енергетична залежність густини електронних станів «аморфної» надкомірки $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ та $3d$ -локальні електронні спектри навколо атомів Ni з різною кількістю атомів Zr в першій координаційній сфері. Вертикальною лінією позначено положення рівня Фермі.

Fig. 4. Energy dependence of the density of electronic states of the ‘amorphous’ supercell $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ and $3d$ local electronic spectra around Ni atoms with different numbers of Zr atoms in the first co-ordination sphere. The vertical line indicates the position of the Fermi level.

Адже добре відомо, що в основному форма піків локальних електронних станів визначається симетрією найближчого оточення атома.

Отже, згідно наших розрахунків, локальний мінімум в околі рівня Фермі не спостерігається, що свідчить про незастосовність критерію Нагеля–Таука у випадку дослідженого стопу на основі Ni – Zr зі складом близьким до евтектичного ($\cong 35\%$ Zr), що добре узгоджується з попередніми висновками в роботі [15].

5. ВИСНОВКИ

Метода першопринципної молекулярної динаміки була обрана для числового відтворення реального процесу аморфізації металевих

стопів системи Ni–Zr, так як вона уможливорює одночасно із моделюванням еволюції атомної структури дослідження зміни електронних спектрів. Проведена аналіза еволюції атомної структури при «кристалічно-рідинно-аморфному» перетворенні виявила значне варіювання міжатомових відстаней навіть в межах умовної першої координаційної сфери (до 30% від середнього значення). Не дивно, що таке значне варіювання локального оточення атомів призводить до помітного варіювання локальних електронних спектрів. Таким чином загальна картина густини електронних станів для аморфних стопів системи Ni–Zr поблизу евтектики являє собою усереднену *3d*-смугу без помітних особливостей в околі рівня Фермі. Отже проведена нами аналіза електронних спектрів дає можливість зробити висновок про незастосовність електронного критерію Нагеля–Таука у випадку аморфних стопів на основі Ni–Zr, що демонструють найбільшу термостабільність. Слід відмітити, що одержаний результат узгоджується з попередніми висновками в роботі [15], зробленими на основі наближення майже вільних електронів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. K. Manukyan, N. Amirkhanyan, S. Aydinyan, V. Danghyan, R. Grigoryan, N. Sarkisyan, G. Gasparyan, R. Aroutiounian, and S. Kharatyan, *Chem. Eng. J.*, **162**: 406 (2010).
2. L. Mihailov, T. Spassov, and M. Bojinov, *J. Hydrogen Energy*, **37**: 10499 (2012).
3. S. Agarwal, A. Jain, P. Jain, D. Vyas, V. Ganesan, and I. P. Jain, *J. Hydrogen Energy*, **35**: 9893 (2010).
4. P. Jain, C. Gosselin, and J. Huot, *J. Hydrogen Energy*, **40**: 16921 (2015).
5. P. Jain, C. Gosselin, N. Skryabina, D. Fruchart, and J. Huot, *J. Alloys Compd.*, **636**: 375 (2015).
6. M. Metikoš-Huković and A. Jukić, *Electrochim. Acta*, **45**: 4159 (2000).
7. A. Inoue and N. Nishiyama, *MRS Bulletin*, **32**: 651 (2007).
8. M. Ghidelli, S. Gravier, J. Blandin, T. Pardoën, J. Raskin, and F. Mompiau, *J. Alloys Compd.*, **615**: 348 (2014).
9. H. Turnow, H. Wendrock, S. Menzel, T. Gemming, and J. Eckert, *Thin Solid Films*, **561**: 48 (2014).
10. Z. Altounian, Tu Guo-hua, and J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.*, **54**: 3111 (1983).
11. T. Kosorukova, V. Ivanchenko, G. Firstov, and H. Noël, *Solid State Phenom.*, **194**: 14 (2012).
12. P. Y. Lee and C. C. Koch, *J. Mater. Sci.*, **23**: 2837 (1988).
13. J. Jeon, G. Kim, N. Seo, H. Choi, H.-J. Kim, M.-H. Lee, H.-K. Lim, S. B. Son, and S.-J. Lee, *J. Mater. Res. Technol.*, **16**: 129 (2022).
14. B. A. Klumov, R. E. Ryltsev, and N. M. Chetelkatchev, *J. Chem. Phys.*, **149**, No. 13: 134501 (2018).
15. Y. D. Dong, G. Gregan, and M. G. Scott, *J. Non-Cryst. Solids*, **43**: 403 (1981).
16. I. V. Plyushchay, T. L. Tsaregrads'ka, O. O. Kalenyk, and O. I. Plyushchay,

- Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 9: 1233 (2016).
17. Q. Yang, S. Pang, and T. Zhang, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing, Mineral, Metallurgy, Mater.*, **14**, No. S1: 73 (2007).
 18. S. Mishra and S. Pal, *Molecular Simulation*, **45**: 1465 (2019).
 19. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
 20. X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onidab, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J. W. Zwanziger, *Computer Phys. Comm.*, **180**: 2582 (2009).
 21. H. B. Schlegel, *J. Computational Chem.*, **3**: 214 (1982).
 22. R. Ristić and E. Babić, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**: 3108 (2007).
 23. S. R. Nagel, G. B. Fisher, J. Tauc, and B. G. Bardley, *Phys. Rev. B*, **13**: 3284 (1976).